

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Katsunori YANAGIDA et al.

Serial Number: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

Filed: May 23, 2000

Art Unit: Not Assigned

For: CARBON MATERIALS, ELECTRODES AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY CELLS

76678 U.S. PRO
09/576211
05/23/00

24
10/11/00
#4

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

May 23, 2000

Sir:

The benefit of the filing date of each of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. HEI.11-145143, filed May 25, 1999;
and

Japanese Patent Application No. 2000-033801, filed February 10, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of

New U.S. Application
CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly
acknowledge receipt of these documents.

In the event any fees are required, please charge our Deposit
Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. NOK-004
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/spb

(translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



#4

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application:

May 25, 1999

Application Number:

Patent Application
HEI.11-145143

Applicant:

Sanyo Electric Co.,Ltd.

March 31, 2000

Commissioner,
Patent Office

Takahiko Kondo

Number of Certificate
2000-3022817

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 5 月 2 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 1 4 5 1 4 3 号

出 願 人

Applicant (s):

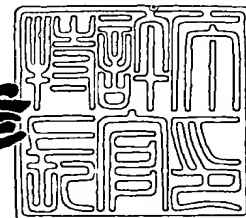
三洋電機株式会社

#4

2 0 0 0 年 3 月 3 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 2 2 8 1 7

【書類名】	特許願	
【整理番号】	NAB0983301	
【提出日】	平成11年 5月25日	
【あて先】	特許庁長官殿	
【国際特許分類】	H01M 4/02	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	三洋電機株式
	会社内	
【氏名】	柳田 勝功	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	三洋電機株式
	会社内	
【氏名】	柳井 敦志	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	三洋電機株式
	会社内	
【氏名】	前田 丈志	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	三洋電機株式
	会社内	
【氏名】	船橋 淳浩	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	三洋電機株式
	会社内	
【氏名】	能間 俊之	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	三洋電機株式
	会社内	
【氏名】	米津 育郎	

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 近藤 定男

【代理人】

【識別番号】 100076794

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 耕二

【連絡先】 0 3 - 5 6 8 4 - 3 2 6 8 法務・知的財産部駐在

【選任した代理人】

【識別番号】 100107906

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702954

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素材料、電極及び非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芯材となる第 1 の炭素材料と、該第 1 の炭素材料の表面を覆う第 2 の炭素材料とを有し、前記第 2 の炭素材料がホウ素を含有していることを特徴とする炭素材料。

【請求項 2】 前記第 1 の炭素材料がホウ素を含有していないことを特徴とする請求項 1 記載の炭素材料。

【請求項 3】 前記第 1 の炭素材料の X 線広角回折法による (0 0 2) 面の面間隔 (d_{002}) が 3. 3 5 Å 以上、3. 3 8 Å 以下であり、かつ c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) が 3 0 0 Å 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の炭素材料。

【請求項 4】 前記第 1 の炭素材料の X 線広角回折法による (0 0 2) 面の面間隔 (d_{002}) が 3. 3 5 Å 以上、3. 3 6 Å 以下であり、かつ c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) が 1 0 0 0 Å 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の炭素材料。

【請求項 5】 前記第 2 の炭素材料の X 線広角回折法による (0 0 2) 面の面間隔 (d_{002}) が 3. 3 7 Å 以上、3. 9 0 Å 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の炭素材料。

【請求項 6】 前記第 2 の炭素材料におけるホウ素の含有量が 1 重量%以上、1 5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の炭素材料。

【請求項 7】 前記第 2 の炭素材料におけるホウ素の含有量が 5 重量%以上、1 0 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の炭素材料。

【請求項 8】 前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前記第 2 の炭素材料の量が 1 重量%以上、2 0 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の炭素材料。

【請求項 9】 前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前

記第 2 の炭素材料の量が 5 重量%以上、10 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の炭素材料。

【請求項 10】 前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前記第 2 の炭素材料中のホウ素の含有量が 0.01 重量%以上、3 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の炭素材料。

【請求項 11】 前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前記第 2 の炭素材料中のホウ素の含有量が 0.25 重量%以上、1 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の炭素材料。

【請求項 12】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の炭素材料を活物質として用いたことを特徴とする電極。

【請求項 13】 請求項 12 記載の電極を負極として用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 14】 請求項 12 記載の電極からなる負極と、リチウム含有複合酸化物を主材とする正極とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池の負極材料に用いて好適な炭素材料、その炭素材料を用いた電極、その電極を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、非水電解質二次電池の負極材料として黒鉛、コークスなどの炭素材料が提案されており、それらは既に実用されている。なかでも黒鉛はリチウム金属の電位近傍で非常に卑な放電電位を示し、高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることから、汎用されているものの一つである。

【0003】

しかしながら、黒鉛を負極として用いた従来の二次電池の場合、長時間放置し

ていると、炭素材料中のリチウムが電解液と反応し、自己放電し、電池容量が低下するという問題があった。

【0 0 0 4】

上述の問題を解決するために、例えば、特開平 1 0 - 3 6 1 0 8 号公報では、黒鉛材料を低結晶性炭素材料で被覆した非水電解質二次電池が提案されている。

【0 0 0 5】

しかしながら、このような非水電解質二次電池においても、依然として放置時に電池容量が低下するという問題があった。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来例の欠点に鑑み為されたものであり、非水電解質二次電池等の非水電解質二次電池の負極の活物質として用いた場合、前記二次電池を放置した際における電池容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した炭素材料を提供することを目的とするものである。

【0 0 0 7】

また、本発明は、非水電解質二次電池等の非水電解質二次電池の負極として用いた場合、前記二次電池を放置した際における電池容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した電極を提供することを目的とするものである。

【0 0 0 8】

また、本発明は、放置した際における電池容量の低下が少なく、保存特性を良好にするのに適した非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明の炭素材料は、芯材となる第 1 の炭素材料と、該第 1 の炭素材料の表面を覆う第 2 の炭素材料とを有し、前記第 2 の炭素材料がホウ素（B）を含有していることを特徴とする。

【0 0 1 0】

このような炭素材料は、非水電解質二次電池等の非水電解質二次電池の負極材料として用いた場合、二次電池を放置した際における自己放電率が小さく、二次電池の保存特性が良くなる。尚、これは、非水電解質二次電池の場合、ホウ素を含有する第2の炭素材料により、炭素材料中のリチウムと電解液との反応が低減されたためと考えられる。

【0011】

更に、本発明の炭素材料は、前記第1の炭素材料がホウ素を含有していないことを特徴とする。

【0012】

この場合、非水電解質二次電池の負極の活物質として用いた場合における上記自己放電率は更に小さくなり、二次電池の保存特性が良くなる。

【0013】

また、本発明の炭素材料は、前記第1の炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.35Å以上、3.38Å以下であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が300Å以上であること、望ましくは前記第1の炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.35Å以上、3.36Å以下であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が1000Å以上であることが好ましく、この場合、二次電池の放電容量は大きくなる。

【0014】

また、本発明の炭素材料は、前記第2の炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以上、3.90Å以下であることが好ましい。

【0015】

また、本発明の炭素材料は、前記第2の炭素材料におけるホウ素の含有量が1重量%以上、15重量%以下であること、望ましくは前記第2の炭素材料におけるホウ素の含有量が5重量%以上、10重量%以下であることが好ましい。

【0016】

また、本発明の炭素材料は、前記第1の炭素材料と前記第2の炭素材料との和

に対する前記第 2 の炭素材料の量が 1 重量%以上、2 0 重量%以下であること、望ましくは前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前記第 2 の炭素材料の量が 5 重量%以上、1 0 重量%以下であることが好ましい。

【0 0 1 7】

また、本発明の炭素材料は、前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前記第 2 の炭素材料中のホウ素の含有量が 0 . 0 1 重量%以上、3 重量%以下であること、望ましくは前記第 1 の炭素材料と前記第 2 の炭素材料との和に対する前記第 2 の炭素材料中のホウ素の含有量が 0 . 2 5 重量%以上、1 重量%以下であることが好ましい。

【0 0 1 8】

また、本発明の電極は、上述した本発明の炭素材料を活物質として用いたことを特徴とする。

【0 0 1 9】

このような電極は、非水電解質二次電池等の非水電解質二次電池の負極として用いた場合、二次電池を放置した際における自己放電率が小さく、二次電池の保存特性が良くなる。

【0 0 2 0】

また、本発明の非水電解質二次電池は、上述した本発明の電極を負極として用いたことを特徴とする。

【0 0 2 1】

このような非水電解質二次電池は、放置した際における自己放電率が小さく、保存特性が良くなる。

【0 0 2 2】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0 0 2 3】

ホウ素含有炭素材料で表面を被覆した炭素材料の製造

ホウ素含有炭素材料で表面を被覆した炭素材料は、芯材となる第 1 の炭素材料を、ホウ素化合物を添加した炭化可能な有機化合物に浸漬させ、有機化合物から

分離した後、500℃以上、1800℃以下、好ましくは700℃以上、1400℃以下で炭化することにより製造できる。

【0024】

炭化有機化合物としては、たとえばピッチまたはタール、或いはフェノールホルムアルデヒド樹脂、フルフリールアルコール樹脂、カーボンブラック、塩化ビニリデン、セルロース等をメタノール、エタノール、ベンゼン、アセトン、トルエン等の有機溶媒に溶解した溶液を使用できる。

【0025】

ホウ素化合物としては、ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸、炭化ホウ素等を使用できる。

【0026】

芯材となる第1の炭素材料

芯材となる第1の炭素材料としては、黒鉛系材料が好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維等を使用することができる。これら黒鉛系材料の平均粒子径は1μm以上、80μm以下、好ましくは5μm以上、40μm以下の黒鉛系材料が芯材として好適である。

【0027】

また、芯材となる第1の炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.35Å以上、3.38Å以下であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が300Å以上であるものが、放電容量の点で優れており、好ましくは、(d_{002})が3.35Å以上、3.36Å以下であり、かつ(L_c)が1000Å以上であれば、放電容量の点で更に優れている。

【0028】

芯材の表面を被覆する第2の炭素材料

芯材の表面を被覆する第2の炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以上、3.90Å以下であるものが、保存特性の点で優れている。

【0029】

本発明の炭素材料中のホウ素の含有量については、0.01重量%以上、3重

量%以下の範囲が好ましく、0. 2 5 重量%以上、1 重量%以下の範囲がより好ましい。また、芯材の表面を被覆する第2の炭素材料のホウ素含有量は、1 重量%以上、1 5 重量%以下の範囲が好ましく、5 重量%以上、1 0 重量%以下の範囲がより好ましい。

【0 0 3 0】

芯材の表面を被覆する第2の炭素材料の被覆量

また、芯材の表面を被覆する第2の炭素材料の量が、本発明の炭素材料の全炭素材料に対して1 重量%以上、2 0 重量%以下の範囲であることが好ましく、5 重量%以上、1 0 重量%以下の範囲がより好ましい。尚、被覆量は、芯材となる第1の炭素材料を有機化合物に浸漬する際の浸漬時間、浸漬回数を調節することにより制御できる。

【0 0 3 1】

上述した本発明の炭素材料は、常法に従い、これをポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) 等の結着剤と混練し、合剤として負極に使用される。

【0 0 3 2】

本発明の非水電解質二次電池における正極材料としては、従来、非水系電池用として使用されている種々の正極材料を用いることができ、例えば、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 等のリチウム金属酸化物や、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウム等の金属酸化物や、硫化チタン、硫化モリブデン等の遷移金属のカルコゲン化合物を用いることができる。これをアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) 等の結着剤と混練し、合剤として使用される。

【0 0 3 3】

本発明の非水電解質二次電池における電解液としては、エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) の混合溶媒等、従来、非水系電池用として使用されている種々の電解液を用いることができる。また電解質としては

六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) など、従来、非水電解質二次電池用として使用されている種々の電解質を用いることができる。

【0034】

本発明に係わる非水電解質二次電池に使用するセパレータとしては、イオン導電性に優れたポリエチレン製やポリプロピレン製の微多孔性膜など、従来非水電解質二次電池用として使用されている種々のものを用いることができる。

【0035】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0036】

<実験1>

ホウ素含有の第2の炭素材料により第1の炭素材料よりなる芯材の表面を被覆した本発明の炭素材料を用いた電極の特性について検討を行った。

【0037】

(実施例1)

[負極の作製]

芯材となる天然黒鉛粉末 ($d_{002}=3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c>1000 \text{ \AA}$) よりなる第1の炭素材料を、酸化ホウ素 (B_2O_3) を添加した熔融状態のピッチに浸漬させた後、分離し乾燥してピッチ被覆黒鉛を得た。なお、ピッチ中のホウ素の含有量は、10重量%である。このピッチ被覆黒鉛を窒素雰囲気下にて、 1100°C で2時間焼成してホウ素含有の第2の炭素材料で表面を被覆した炭素材料を負極活物質として得た。また、ホウ素含有の第2の炭素材料の被覆量は、全炭素材料(第1の炭素材料及び第2の炭素材料) に対して10重量%である。

【0038】

次いで、負極活物質としての上記炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、重量比90:10の比率で混合して負極合剤を得た。

【0039】

次いで、この負極合剤にN-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー状にし、

銅箔に塗布した後、圧延して幅 4 2 c m に切り出して負極を作製した。

【0 0 4 0】

〔正極の作製〕

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを、重量比 9 0 : 5 : 5 の比率で混合して正極合剤を得た。

【0 0 4 1】

次いで、この正極合剤に N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー状にし、アルミ箔に塗布した後、圧延して幅 4 0 c m に切り出して正極を作製した。

【0 0 4 2】

〔電解液の調製〕

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との等体積混合溶媒に、溶質としての六フッ化リン酸リチウムを 1 モル/リットルの割合で溶かして電解液を調製した。

【0 0 4 3】

〔非水電解質二次電池の作製〕

以上の正極、負極及び、電解液の他、ポリプロピレン製の微多孔性薄膜からなるセパレータなどを用いて小型円筒形の本発明に係わる非水電解質二次電池 A 1 を作製した。尚、電池寸法は、直径 1 4 . 2 m m 、高さ 5 0 . 0 m m である。

【0 0 4 4】

図 1 は、本実施例で作製したリチウム電池 A 1 の断面図であり、電池 A 1 は、正極 1、負極 2、これらの両電極を隔離するセパレータ 3、アルミニウム製の正極リード 4、ニッケル製の負極リード 5、正極端子 6、及び負極缶 7 からなる。

【0 0 4 5】

(比較例 1)

負極活物質として天然黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c > 1000 \text{ \AA}$) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 X を作製した。

【0 0 4 6】

(比較例 2)

芯材となる天然黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c > 1000 \text{ \AA}$) を、熔融状態のピッチに浸漬させた後、分離し乾燥してピッチ被覆黒鉛を得た。このピッチ被覆黒鉛を不活性雰囲気下にて、 1100°C で 2 時間焼成してホウ素を含有しない炭素で表面を被覆した炭素材料を得た。

【0047】

この炭素材料を負極活物質に用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 Y を作製した。

【0048】

尚、この比較例 2 における炭素材料は、特開平 10 - 36108 号公報に示されている炭素材料と同様に黒鉛を低結晶性炭素で覆ったものである。

【0049】

(比較例 3)

ピッチに酸化ホウ素 (B_2O_3) を添加し、不活性雰囲気下にて、 1100°C で 2 時間焼成してホウ素含有炭素材料を得た。このホウ素含有炭素材料を負極活物質に用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 Z を作製した。

【0050】

上記実施例 1 及び比較例 X、Y、Z の非水電解質二次電池について、 75 mA の定電流で電池電圧 4.2 V まで充電した後、 2.7 V に至るまで放電し、放電容量を測定した。次に、 75 mA の定電流で電池電圧 4.2 V まで充電して、 25°C の恒温槽で 30 日間放置した後、 75 mA の定電流で電池電圧 2.7 V まで放電して放置後の放電容量を測定し、下記の数 1 の式に基づいて自己放電率を算出した。その結果を下記の表 1 に示す。

【0051】

【数 1】

自己放電率 = $\left[\frac{\text{（放置前放電容量} - \text{放置後放電容量）}}{\text{放置前放電容量}} \right] \times 100$

【0052】

【表 1】

電池	自己放電率 (%)
A1	1 2. 0
X	1 8. 2
Y	1 7. 0
Z	1 5. 8

【0 0 5 3】

表 1 より判るように、ホウ素含有の第 2 の炭素材料で芯材の表面を被覆した炭素材料を負極に用いた本発明に係わる実施例 1 の非水電解質二次電池 A 1 は、自己放電率が 1 2. 0 % と低く、比較例の非水電解質二次電池 X、Y、Z と比べて優れた保存特性を有する。また、比較例の中でも、ホウ素含有の炭素材料を用いた比較例 Z は、他の比較例 X、Y よりも自己放電率が低い。

【0 0 5 4】

<実験 2>

次に、芯材となる第 1 の炭素材料について検討を行った。

【0 0 5 5】

(実施例 2)

芯材となる第 1 の炭素材料として、人造黒鉛 ($d_{002} = 3. 3 6 0 \text{ \AA}$ 、 $L_c =$

600 Å) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 2 を作製した。

【0056】

(実施例 3)

芯材となる第 1 の炭素材料として、人造黒鉛 ($d_{002}=3.378 \text{ Å}$ 、 $L_c=300 \text{ Å}$) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 3 を作製した。

(実施例 4)

芯材となる第 1 の炭素材料として、人造黒鉛 ($d_{002}=3.388 \text{ Å}$ 、 $L_c=200 \text{ Å}$) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 4 を作製した。

【0057】

上記実施例 2～4 及び実施例 1 の非水電解質二次電池について、保存特性を検討した結果を下記の表 2 に示す。尚、実験条件は上述の実験 1 と同じである。また、表 2 中の放電容量は放置前の放電容量である

【0058】

【表 2】

電池	第 1 の炭素材料	d_{002} (Å)	L_c (Å)	放電容量 (mAh)	自己放電率 (%)
A1	天然黒鉛	3.356	>1000	600	12.0
A2	人造黒鉛	3.360	600	560	12.1
A3	人造黒鉛	3.378	300	500	12.1
A4	人造黒鉛	3.388	200	420	12.3

【0059】

表 2 より判るように、芯材となる第 1 の炭素材料は、X線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 3.35 Å 以上、3.38 Å 以下の範囲であり、かつ c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) が 300 Å 以上であるものが、放電容

量が大きく優れており、好ましくは d_{002} が 3.35 \AA 以上、 3.36 \AA 以下の範囲であり、かつ L_c が 1000 \AA 以上であるものが、放電容量がより大きくなる。

【0060】

＜実験3＞

次に、芯材の表面を被覆する第2の炭素材料について検討を行った。

【0061】

(実施例5)

天然黒鉛粉末 ($d_{002}=3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c>1000 \text{ \AA}$) を、酸化ホウ素 (B_2O_3) を添加した溶融状態のピッチに浸漬させた後、分離し乾燥してピッチ被覆黒鉛を得た。このピッチ被覆黒鉛を窒素雰囲気下にて、 2400°C で2時間焼成してホウ素含有炭素 (第2の炭素材料) で表面を被覆した炭素材料を得た。この炭素材料を負極活物質に用いた以外は実施例1と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池A5を作製した。

【0062】

(実施例6)

天然黒鉛粉末 ($d_{002}=3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c>1000 \text{ \AA}$) を、酸化ホウ素 (B_2O_3) を添加した溶融状態のピッチに浸漬させた後、分離し乾燥してピッチ被覆黒鉛を得た。このピッチ被覆黒鉛を窒素雰囲気下にて、 2800°C で2時間焼成してホウ素含有炭素 (第2の炭素材料) で表面を被覆した炭素材料を得た。この炭素材料を負極活物質に用いた以外は実施例1と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池A6を作製した。

【0063】

(実施例7)

天然黒鉛粉末 ($d_{002}=3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c>1000 \text{ \AA}$) を、酸化ホウ素 (B_2O_3) を添加した溶融状態のフルフリルアルコール樹脂に浸漬させた後、分離し乾燥してフルフリルアルコール樹脂被覆黒鉛を得た。このフルフリルアルコール樹脂被覆黒鉛を窒素雰囲気下にて、 1100°C で2時間焼成してホウ素含有炭素 (第2の炭素材料) で表面を被覆した炭素材料を得た。この炭素材料を負極活

物質に用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 7 を作製した。

【0064】

(実施例 8)

天然黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.356 \text{ \AA}$ 、 $L_c > 1000 \text{ \AA}$) を、酸化ホウ素 (B_2O_3) を添加した熔融状態のフルフリルアルコール樹脂に浸漬させた後、分離し乾燥してフルフリルアルコール樹脂被覆黒鉛を得た。このフルフリルアルコール樹脂被覆黒鉛を窒素雰囲気下にて、 700°C で 2 時間焼成してホウ素含有炭素 (第 2 の炭素材料) で表面を被覆した炭素材料を得た。この炭素材料を負極活物質に用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 8 を作製した。

【0065】

上記実施例 5 ～ 8 及び実施例 1 の非水電解質二次電池について、芯材の表面を被覆した第 2 の炭素材料の X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) を測定し、更に保存特性を検討した結果を下記の表 3 に示す。尚、実験条件は上述の実験 1 と同じである。

【0066】

【表 3】

電池	第 2 の炭素材料 の $d_{002} (\text{\AA})$	自己放電率 (%)
A1	3.420	12.0
A5	3.372	12.8
A6	3.356	14.0
A7	3.86	12.6
A8	3.98	14.2

【0067】

表 3 から判るように、芯材の表面を被覆する第 2 の炭素材料の X 線広角回折法

による (0 0 2) 面の面間隔 (d_{002}) が 3. 3 7 Å 以上、3. 9 0 Å 以下の範囲である電池 A 1、A 5、A 7 は自己放電率が 1 2 % 代と小さく、保存特性の点で優れている。

【0 0 6 8】

<実験 4>

次に、芯材の表面を被覆する第 2 の炭素材料におけるホウ素の含有量について検討を行った。

【0 0 6 9】

(実施例 9 ~ 1 3)

ホウ素含有量が 0. 5 重量% (実施例 9)、1 重量% (実施例 1 0)、5 重量% (実施例 1 1)、1 5 重量% (実施例 1 2)、2 0 重量% (実施例 1 3) のピッチを用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 9 ~ A 1 3 を作製した。

【0 0 7 0】

上記実施例 9 ~ 1 3 及び実施例 1 の電池について、保存特性を検討した結果を下記の表 4 に示す。尚、実験条件は上述の実験 1 と同じである。

【0 0 7 1】

【表 4】

電池	第 2 の炭素材料における B 含有量 (重量%)	自己放電率 (%)
A9	0. 5	14. 0
A10	1	12. 9
A11	5	12. 2
A1	10	12. 0
A12	15	12. 8
A13	20	13. 8

【0 0 7 2】

上記表 4 から判るように、芯材の表面を被覆する第 2 の炭素材料中のホウ素含有量は、1 重量%以上、1 5 重量%以下の範囲で自己放電率が小さく保存特性の点で優れ、好ましくは、5 重量%以上、1 0 重量%以下の範囲で更に自己放電率が小さく、保存特性がより優れている。

【0 0 7 3】

<実験 5>

次に、芯材の表面を被覆する第 2 の炭素材料の被覆量について検討を行った。

(実施例 1 4 ～ 1 8)

芯材の表面を被覆するホウ素含有の第 2 の炭素材料の量が、全炭素材料に対して 0. 5 重量% (実施例 1 4)、1 重量% (実施例 1 5)、5 重量% (実施例 1 6)、2 0 重量% (実施例 1 7)、2 5 重量% (実施例 1 8) である以外は実施例 1 と同様にして、本発明に係わる非水電解質二次電池 A 1 4 ～ A 1 8 を作製した。

【0 0 7 4】

上記実施例 1 4 ～ 1 8 及び実施例 1 の電池について、保存特性を検討した結果を下記の表 5 に示す。尚、実験条件は上述の実験 1 と同じである。

【0 0 7 5】

【表 5】

電池	被覆量 (重量%)	自己放電率 (%)
A14	0. 5	14. 2
A15	1	12. 8
A16	5	12. 3
A1	10	12. 0
A17	20	12. 6
A18	25	13. 6

【0 0 7 6】

上記表 5 から判るように、芯材の表面を被覆する第 2 の炭素材料の被覆量は、全炭素材料に対して、1 重量%以上、2 0 重量%以下の範囲で自己放電率が小さく保存特性の点で優れ、好ましくは、5 重量%以上、1 0 重量%以下の範囲で更に自己放電率が小さく、保存特性がより優れている。

【0 0 7 7】

また、実験 4 及び 5 の結果から示されるように、全炭素材料中におけるホウ素の含有量は、0. 0 1 重量%以上、3 重量%以下の範囲が保存特性の点で優れ、好ましくは 0. 2 5 重量%以上、1 重量%以下の範囲が更に保存特性の点で優れている。

【0 0 7 8】

上叙の実施例では本発明を小型円筒形電池に適用する場合の具体例について説明したが、電池の形状などについては特に制限はなく、本発明は扁平形、角形など、種々の形状の様々な非水電解質二次電池に適用し得るものである。

【0 0 7 9】

尚、上述の実施例では、本発明の炭素材料の第 1 の炭素材料は、ホウ素を含有していないが、第 1 の炭素材料に多少のホウ素を含有してもよいことが、二次電池の保存特性の向上に寄与することが、上記表 1 の電池 Z の自己放電率の値等から予想出来る。

【0 0 8 0】

【発明の効果】

本発明によれば、非水電解質二次電池の負極の活物質として用いた場合、前記二次電池を放置した際における電池容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した炭素材料を提供し得る。

【0 0 8 1】

また、本発明は、非水電解質二次電池の負極として用いた場合、前記二次電池を放置した際における電池容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した電極を提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

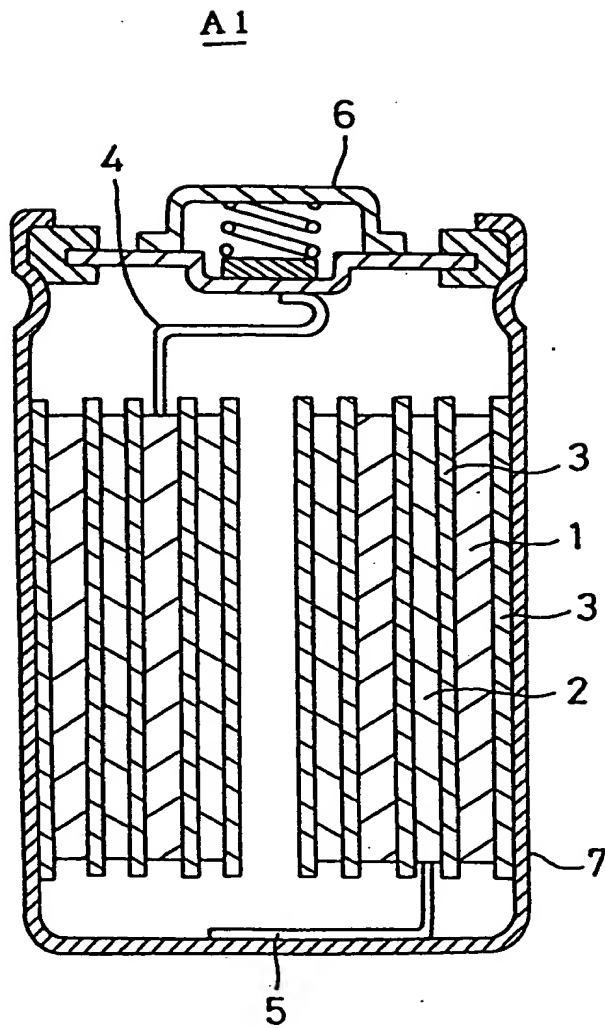
本発明の実施例で作製した非水電解質二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水電解質二次電池の負極の活物質として用いた場合、前記二次電池を放置した際における電池容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した炭素材料を提供する。

【解決手段】 芯材となる第 1 の炭素材料と、該第 1 の炭素材料の表面を覆う第 2 の炭素材料とを有し、前記第 2 の炭素材料がホウ素を含有していることを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名 三洋電機株式会社